

明 細 書

ラミネート金属板とその製造方法

技術分野

本発明は、食品缶などの容器材料として用いられる金属板の表裏に、融点の異なる２種類の樹脂をラミネートしたラミネート金属板とその製造方法に関するものである。

背景技術

食品缶、飲料缶、エアゾール缶などの容器材料として、金属板表面にポリエステルやポリオレフィンなどの熱可塑性樹脂を被覆したものが多く用いられている。この場合、金属板としては一般的に鋼板およびアルミニウム板が使用されている。これらのうち例えばポリエステル系樹脂は、一般的に耐食性、耐疵付性、印刷性に優れており、缶の内面、外面ともに適用できるケースもあるが、内容物がアルカリ性の場合には樹脂の耐久性が不十分であり、また、肉系食缶用に用いる場合、ミートリリリース性が劣るといった問題がある。この問題を解決するために、缶内面側と缶外面側とでそれぞれ異なる種類の樹脂を被覆した両面ラミネート金属板が用いられている。

一般的には、缶外面側のフィルムとしては比較的硬質のポリエステル系樹脂のフィルム、また缶内面側のフィルムとしてはこれよりも低融点でミートリリリース性、アルカリ耐久性に優れた比較的軟質のポリオレフィン系樹脂のフィルムを用いることが好ましい。このような異種フィルムを両面にラミネートした金属板は、特開昭63-231926号公報、特表平2-501644号公報および特開2002-120324号公報に開示されている。なお本明細書において用いる「高融点フィ

「高融点フィルム」、「低融点フィルム」の語は両フィルムの融点の絶対値を意味するものではなく、相対的に融点の高い側のフィルムを「高融点フィルム」、相対的に融点の低い側のフィルムを「低融点フィルム」と称するものである。

一般にラミネート金属板は、加熱された金属板と樹脂フィルムとを重ね合わせ、ラミネートロールにより加圧して接着させる方法（熱ラミネーション法）で製造されている。接着させるためには金属板と接するフィルム表面温度がその溶融開始点 T_{sm} （通常、融点より $0 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 程度低い温度）以上、より好ましくは融点 MP 以上である必要があるが、その一方ではラミネートロールと接するフィルム表面温度が溶融開始点以上となると、フィルムがラミネートロールに巻きついて製造が不可能となってしまう。

このためにラミネート部の金属板温度はフィルム融点との関係において厳密に管理する必要があるが、上記のように高融点フィルムとしてポリエステル系樹脂のフィルムを使用し、低融点フィルムとしてポリオレフィン系樹脂のフィルムを用いる場合には、両者の融点 MP が大幅（例えば、ポリエチレンテレフタレート（ポリエステル系）で 265°C に対し、ポリプロピレン（ポリオレフィン系）で 168°C など）に異なるため、金属板の温度を何れかのフィルムに合わせて設定すると他方のフィルムの接着がうまくできないという問題がある。

そこで特開昭63-231926号公報に示されるように、まず融点の高い樹脂フィルムのラミネートを行ない、金属板の温度が低下した後工程で融点の低い樹脂フィルムのラミネートを行うという2段階ラミネート法や、特表平2-501644号公報に示されるようなラミネートロール圧着によるラミネート工程の後に再加熱して樹脂を溶融接着させる方法が提案されているが、いずれも設備コストが嵩むとい

う問題がある。また特開2002-120324号公報では金属板の温度を低融点の樹脂フィルムに合わせた同時ラミネート法が提案されているが、高融点の樹脂フィルムの金属板側に接着用の低融点樹脂が必要と考えられ、やはりコスト高となる。

しかも、特開昭63-231926号、特開2002-120324号に開示された従来技術では、低融点の樹脂フィルムがラミネートロールに融着しないように金属板の温度を低融点の樹脂フィルムに合わせて設定しているため、ラミネートされた低融点の樹脂フィルムは、必ずしも加工が充分できる程度まで結晶化度を下げられない。このために両面ラミネート金属板を食缶等に加工するために曲げ加工等を行った場合、加工部の低融点フィルムが白化する現象が現れて缶内に異物があるように見えることがあり、ユーザーや缶メーカーからクレームを受けるおそれがあった。

発明の開示

本発明は上記した従来の問題点を解決して、融点異なる2種類のフィルムをラミネートロールに巻き付かせることなく、金属板の両面に同時にラミネートすることができるラミネート金属板とその製造方法を提供するものである。また、本発明は、食缶などを製造するために加工した場合にも、低融点の樹脂フィルムが白化するおそれのない両面ラミネート金属板をより安価に提供するものである。本発明の要旨は次のとおりである。

(1) 高融点フィルムと低融点フィルムの2種類のフィルムを金属板の両面にラミネートしたラミネート金属板であって、前記低融点フィルム厚： d_2 を下記数1で規定した厚みを有することを特徴とするラミネート金属板。

$$d_2 (\mu m) \geq k (\Delta MP - \Delta T) / V$$

ここで、 $\Delta MP = MP1 - MP2$

MP1：高融点フィルムの融点（℃）

MP2：低融点フィルムの融点（℃）

k：低融点フィルム内の熱伝導率、熱容量、温度から決まる定数
で、 $k \geq 2 \text{ [} \mu\text{m} \cdot \text{m / (} ^\circ\text{C} \cdot \text{s)} \text{]}$

$0 < \Delta T = MP1 - \Phi \cdot Ti \leq 50 \text{ (} ^\circ\text{C)}$

Ti：ラミネートロール入側の金属板温度（℃）

Φ ：ラミネート時の抜熱条件で決まる定数（ $0.75 \leq \Phi < 1$ ）

V：通板速度（m / s）

（２）前記高融点フィルムがポリエステル系樹脂からなり、かつ前記低融点フィルムがポリオレフィン系樹脂からなることを特徴とする（１）記載のラミネート金属板。

（３）前記ポリエステル系樹脂が、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート／イソフタレート共重合体、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート／ナフタレート共重合体、ポリブチレンテレフタレートとポリエチレンテレフタレートとの混合樹脂、ポリブチレンテレフタレートとポリエチレンテレフタレート／イソフタレート共重合体との混合樹脂、またはこれらに顔料あるいは染料を含有させた樹脂から選択されたものであることを特徴とする（２）記載のラミネート金属板。

（４）前記オレフィン系樹脂が、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレン／ポリエチレンランダム共重合体、またはこれらに顔料あるいは染料を含有させた樹脂から選択されたものであることを特徴とする（２）記載のラミネート金属板。

（５）厚さ 1 mm の板を前記高融点フィルム側に挟んで 180° 曲げ加工を加えた後の低融点フィルムのヘーズ値：Hz2 と、曲げ加工前の低融点フィルムのヘーズ値：Hz1 との差： ΔHz を 20% 以下とした

ことを特徴とする（１）記載のラミネート金属板。

（６）曲げ加工前の低融点フィルムのヘーズ値：Hz 1 を60%以下としたことを特徴とする（５）記載のラミネート金属板。

（７）前記高融点フィルムに２軸延伸したポリエステル系樹脂のフィルムを用い、その表層の結晶配向を残存させたことを特徴とする（１）または（２）記載のラミネート金属板。

（８）前記高融点フィルムと低融点フィルムの２種類のフィルムのうち、フィルム内部の融点が厚み方向位置により異なる場合には、一方のフィルムのロールに接する側の表面融点のうち低い方をMP 2とし、他のフィルムの金属板面側のフィルム融点をMP 1として計算してラミネートすることを特徴とする（１）記載のラミネート金属板の製造方法。

（９）（１）で規定する通板速度：Vを $1 \sim 3.5 \text{ m/s}$ としてラミネートすることを特徴とする（８）記載のラミネート金属板の製造方法。

図面の簡単な説明

図１は、本発明の両面ラミネート金属板の拡大断面図である。

図２は、両面ラミネート金属板の製造工程の説明図である。

図３は、融点と同じフィルムを金属板の両面にラミネートした場合におけるロールがフィルムから離れる直前の温度分布図である。

図４は、伝熱解析モデルを示すグラフである。

図５は、２種類のフィルム内の温度勾配を示すグラフである。

図６は、フィルムがロールに付着しない厚みを求める方法を示すグラフである。

図７は、本発明におけるラミネートロール出口での温度分布図である。

図 8 は、180度曲げの説明図である。

図 9 は、イージーピールEOEの斜視図である。

発明を実施するための最良の形態

図 1 は本発明の両面ラミネート金属板の拡大断面図であり、3 は鋼板、アルミニウム板などの金属板、1 はこの金属板 3 の片面にラミネートされた高融点フィルム、2 はこの金属板 3 の反対面にラミネートされた低融点フィルムである。

図 2 は本発明による両面ラミネート金属板の製造工程の説明図であり、図 2 において、10 は左右一対のラミネートロールであり、融点の高い側のフィルム 1 と融点の低い側のフィルム 2 とが金属板 3 の両面に重ね合わせられ、ラミネートロール 10 により加圧接着される。金属板 3 は例えば鋼板であり、容器用の材料として用いる場合には、金属板 3 の厚さは 0.1～0.5mm 程度が普通である。融点の高い側のフィルム 1 は、例えば、比較的硬質で印刷性、耐疵付性、レトリット密着性などに優れたポリエステル系樹脂であり、融点の低い側のフィルム 2 は、例えば、耐食性、加工性、ミートリリース性、レトリット密着性などに優れたポリオレフィン系樹脂である。なお A は金属板 3 とフィルムとが接触する直前の点、B はフィルムがラミネートロール 10 から離れる直前の点である。

本発明では、金属板 3 を予め融点の高い側のフィルム 1 の溶融開始点以上で、好ましくは融点 + 50℃ 以下の温度、例えば 270℃ に加熱しておく。この結果、フィルム 1、フィルム 2 とともに金属板 3 との接触面の温度は溶融開始点以上となり、金属板 3 と接着する。このときフィルム 1、2 とともに金属板 3 からの伝熱により反対面（ラミネートロール 10 と接する面）の温度も上昇するが、フィルム 1 についてはロール出側の金属板温度 T_d ($= \Phi \cdot T_i$ 、 Φ はラミネート時

の抜熱条件で定まる定数で $0.75 \leq \Phi < 1$) をフィルム 1 の熔融開始点以下にするような条件で一般的に接着させることができるので、その条件下ではラミネートロール 10 に巻き付くことはない。

図 3 には、説明のために融点と同じフィルムを金属板 3 の両面に接着した場合において、ロールがフィルムから離れる直前の、金属板とフィルム内の温度分布を模式的に示す。金属板とフィルムがロールによって接触する直前の点 A における金属板の温度 T_i は、フィルムの熔融開始点 T_{sm1} より高くするが、ロールがフィルムから離れる直前の点 B における金属板の温度 $T_d (= \Phi \cdot T_i)$ は、フィルムの熔融開始点 T_{sm1} よりも通常低くなっている。従って、この時点でのフィルム表面の温度はフィルムの熔融開始点 T_{sm1} より低くなり、ロール 10 に巻き付くことはない。

通常、フィルムの厚みは例えば成膜の下限が $10 \mu m$ であるとか、耐食性を保つためには $20 \mu m$ 以上必要であるとの理由で決められている。そして決定された厚みに応じてラミネート条件を選ぶことにより、巻き付きを回避することができる。ロールにフィルムが付着しないようにする条件とは、ロールとフィルムが接触している間中、常にフィルム厚さ位置 C 点における温度が熔融開始点 T_{sm1} 以下になるような条件であり、ラミネート条件を選定すれば達成することができる。具体的には、融点の違う 2 種類のフィルムを金属板にラミネートする場合、食缶用途で耐食性を考慮すると高融点側のフィルムの厚みは $20 \sim 30 \mu m$ 程度が一般的であるが、その他の用途についてはそれ以上の厚みも取り得る。

また金属板の温度は、フィルムと接触する時は通常フィルムの熔融開始点 T_{sm1} より高くするが、ロールがフィルムから離れる時点では図 3 に示すようにフィルムの熔融開始点 T_{sm1} より通常低くなる。これはフィルムを通じてロール側に抜熱されるためである。金属板

とフィルムが接触する直前の点Aにおける温度 (T_i) がフィルムの溶融開始点 T_{sm1} より高いことを考慮すると、経験的に数1中に示したように $0 < MP_1 - T_d = MP_1 - \Phi \cdot T_i \leq 50$ (°C) の条件が必要になる。すなわち、 $MP_1 - \Phi \cdot T_i$ が 50°C 以上になると、 T_i が T_{sm1} 以下になり、接着が十分でない場合がある。この条件は、融点の違う2種類のフィルムをラミネートする時の高い融点のフィルムを金属板に接着させるためのロール入側温度 T_i の必要条件になる。なお、 Φ はラミネート時の抜熱条件で決まり、具体的にはラミネートロールの表面温度や圧下力を調整することで決まる。 $\Phi < 1$ であり、一般的に $0.75 \leq \Phi < 1$ に調整可能である。

さらに、金属板とフィルムが接着する温度 T_i は高い方が金属板と高い融点のフィルムの密着性がよくなる。 T_i を高めると $T_d (= \Phi \cdot T_i)$ も高くなることから、密着性をより高めるためには、経験的には接着下限温度よりも 10°C 程度 T_i を高くすればよく、概ね $0 < MP_1 - \Phi \cdot T_i \leq 40$ 程度とすることで達成できる。フィルムの密着性を高めることにより、フィルムの剥離強度、耐食性、レトルト密着性などを向上させることができる。

融点が高いフィルム1と融点が高いフィルム2とをラミネートする際、フィルム厚みを考慮せず、フィルム1の融点に見合ったラミネート条件を適用すると、金属板3からの伝熱によりフィルム2のラミネートロール10と接する面の温度がフィルム2の溶融開始点を越え、ラミネートロール10へ巻きついてしまうケースが発生する。しかし本発明では、融点の低い側のフィルムの厚み d_2 を調整することによって、具体的には $d_2 \geq k (\Delta MP - \Delta T) / V$ とすることによって、この問題を解決した。ここで、 $\Delta MP = MP_1 - MP_2$ であり、 MP_1 は高い融点のフィルムの融点 (°C)、 MP_2 は低い融点のフィルムの融点 (°C)、 V は通板速度 (m/s) である。また $\Delta T = MP$

1 - $\Phi \cdot Ti$ である。

ここで k は、伝熱法則に従うと数 2 で表わされる係数である。

$$k = \frac{\lambda_2 L}{Cp_2 \cdot \alpha}$$

以下に、この数 2 の式の内容について説明する。先ず図 4 に示すように横軸 x をフィルム厚みとし、縦軸を温度 T としたフィルム内部の 1 次元伝熱解析モデルを作成する。 $x = 0$ の温度はある時間 t における金属板の温度である。そしてフィルムのロールに接する面の温度が溶融開始点 T_{sm1} 以下ならばロールに付着しないものとする。ロールに付着しない距離 d が必要なフィルム厚みとなる。

本発明では 2 種類のフィルムを金属板にラミネートするので図 5 のように 2 本の曲線となるが、それぞれの熱伝導度 λ 、比熱 Cp は大幅には異ならない（オーダーが変わることは少ない）ので、距離 x を λ で割って Cp を乗ずることでパラメーター化し、2 本の曲線を図 6 のように 1 本に近似する。そして図 6 において T_{sm1} , T_{sm2} から引いた水平線とこの曲線との交点の x 座標 $(dCp/\lambda)_1$ と $(dCp/\lambda)_2$ とを求め、これらの値に λ_1 (λ_2) を乗じて Cp_1 (Cp_2) で割ることによって、ロールに付着する厚み d_1 , d_2 が計算できる。

図 6 の曲線を直線で近似すると、 $T = A - B (Cpx/\lambda)$ で表される。 $x = 0$ のとき $T = T_d = \Phi \cdot Ti = A$ であるから、 $T = \Phi \cdot Ti - B (Cpx/\lambda)$ である。従ってロールに付着しないためには $\Phi \cdot Ti - B (Cpx/\lambda) \leq T_{sm}$ 、故に $x \geq \lambda / (Cp \cdot B)(\Phi \cdot Ti - T_{sm})$ となる。いま問題にしているのは低融点側のフィルムがロールに付着しない条件であるので、 $d_2 \geq \lambda_2 / (Cp_2 \cdot B)(\Phi \cdot Ti - T_{sm2})$ となる。

時間 t は接触時間であるので、 $t = L / V$ (V は通板速度、 L は

接触長さ) であり、傾き B は接触時間に反比例する (接触時間が長くなると均温化する) と考えると、 $B = \alpha (V/L)$ となる。従って $d^2 \geq \lambda^2 \cdot L / (Cp^2 \cdot \alpha \cdot V)(\Phi \cdot Ti - T_{sm2})$ であり、 $\lambda^2 \cdot L / (Cp^2 \cdot \alpha) = k$ とすると、 $d^2 \geq k (\Phi \cdot Ti - T_{sm2}) / V$ となる。

この $d^2 \geq k (\Phi \cdot Ti - T_{sm2}) / V$ の式は、 $T_{sm1} - T_{sm2} \doteq MP_1 - MP_2 = \Delta MP$ 、 $\Delta T' = T_{sm1} - \Phi \cdot Ti$ の関係から $d^2 \geq k (\Delta MP - \Delta T') / V$ と略等価である。 $\Delta T = MP_1 - \Phi \cdot Ti \geq \Delta T'$ なので、 $d^2 \geq k (\Delta MP - \Delta T') / V \geq k (\Delta MP - \Delta T) / V$ となり、図 7 に示すように融点の低い側のフィルム 2 のラミネートロール 10 と接する面の温度を、フィルム 2 の融点以下に維持するための条件を表した式となる。なお図 3 では単純化した温度勾配を記載したが、フィルム 1, 2 がラミネートロール 10, 10 間を通過する時間は数十 msec 程度の短時間で非定常的な熱移動が生ずるため、実際の熱移動現象の正確な解析はきわめて困難である。さらにロールの押し力やフィルムの表面状態などで金属板とフィルム間、フィルムとロール間の接触状態が変化してそれにより、フィルムの表面温度も変化するので温度勾配も変化する。そこで、 k の値の範囲を伝熱法則をもとに操業的に求めたところ、 $k \geq 2$ の範囲にあることがわかった。 k の値は大きければ大きいほど、フィルムの巻き付き抑制効果大であるが、実用的には 5 程度で十分である。

ここで d^2 の求め方を再度説明する。

- 1) 2 種類のフィルムを選ぶ。
- 2) 低融点側の MP_2 , λ_2 , Cp_2 を調べる。
- 3) 高融点側の MP_1 , λ_1 を調べる。

(通常操業している実績があれば λ_1 , Cp は不明でも良い)

- 4) MP_1 より Ti の値と Φ の条件を求める。

通常は $MP_1 - \Phi \cdot T_i = \Delta T$ とした時、 $\Delta T \leq 50^\circ\text{C}$ とする。

5) $d_2 \geq k (\Delta MP - \Delta T) / V$ の式より d_2 を求める。

この場合、 d_2 の最小値は $k = 2$ のときになる。この値は低融点フィルム 2 の λ_2 と C_p や操業条件を参考にして決める。なお、 d_1 の値は耐食性等の機能により決定する。

また上式によれば、通板速度 V を大きくすればフィルムの厚み d_2 を薄くすることができるが、フィルムの通板性や金属板の均一加熱を行なうためには通板速度 V をあまり高めることは好ましくなく、通常は $2.5 \sim 3.5 \text{ m/s}$ 程度で運転される。しかし設備によっては、 3.5 m/s を越える値とすることもできることはいうまでもない。金属板としては、容器用材料として一般に使用されているアルミニウム板や、軟鋼板、各種メッキ鋼板、ステンレス鋼板等の各種金属を用いることができる。

高融点フィルム 1 を構成する樹脂は熱可塑性樹脂であれば原理的に適用可能であり、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート／イソフタレート共重合体、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート／ナフタレート共重合体、ポリブチレンテレフタレートとポリエチレンテレフタレートとの混合樹脂、ポリブチレンテレフタレートとポリエチレンテレフタレート／イソフタレート共重合体との混合樹脂、またはこれらに顔料あるいは染料を含有させた樹脂から選択されたものが多く用いられる。通常は強度や硬度を高めるために、2 軸延伸したフィルムが用いられる。

また、密着性向上の目的で、金属板表面へクロム酸化物皮膜を付与したもの、樹脂の鋼板接着面に極性を有する接着層を付与したもの等を組み合わせて使用することも可能である。

一方、低融点フィルム 2 を構成する樹脂も熱可塑性樹脂であれば

原理的に適用可能であり、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレン／ポリエチレンランダム共重合体、またはこれらに顔料あるいは染料を含有させた樹脂から選択されたものが多く用いられる。これらのポリオレフィン系樹脂は高融点フィルム 1 を構成するポリエステル系樹脂よりも融点が低く、例えば高融点フィルム 1 として用いられるポリエチレンテレフタレート樹脂の融点は 265℃であるのに対して、低融点フィルム 2 として用いられるポリプロピレン樹脂の融点は 168℃である。

上記のように本発明の両面ラミネート金属板は、低融点フィルム 2 の厚みを厚めに調整することによって、金属板 3 の温度条件を高融点フィルム 1 に合わせた比較的高温条件下で、同時ラミネートされたものである。この結果、ラミネートされた低融点フィルム 2 は従来の両面ラミネート金属板よりもかなり高温に加熱され、アモルファス質となっている。

このため、本発明の両面ラミネート金属板は容器等に加工するために曲げ加工等を行った場合にも、白化し難くなる。この点を数値により明確化するために、本発明では図 8 に示すように厚さ 1 mm の板 4 を高融点フィルム 1 側に挟んで外側に 180° 曲げ加工を加え、その前後の低融点フィルム 2 の白化度をヘーズ値により規定した。すなわち曲げ加工は、低融点フィルム 2 が外側となるように 180° 曲げを行うものとする。

ヘーズ値はフィルムの曇価を光学的に測定し、拡散透過率／全光線透過率×100（％）として定義される値であり、その測定方法は JIS-K7136 に規定されている。ここでは曲げ加工の前及び曲げ加工後の両面ラミネート金属板を 40℃ の 18% HCl 中に浸漬して金属板 3 を溶解させ、低融点フィルム 2 を剥離させて取り出したうえ、曲げ部が中心になるようにして 50mm×50mm のヘーズ測定用のサンプルを採

取し、3回測定を行ってその平均値を取った。測定は曲げ部を中心として行う。

本発明の両面ラミネート金属板は、曲げ加工前の低融点フィルム2のヘーズ値を H_z1 とし、曲げ加工後のヘーズ値を H_z2 としたとき、その差 $\Delta H_z = H_z2 - H_z1$ を20%以下としたものである。また、曲げ加工前の低融点フィルム2のヘーズ値 H_z1 を、60%以下とすることが好ましい。このように曲げ加工前後のヘーズ値の差 ΔH_z を20%以下としたことにより、食缶の製造工程で曲げ加工等を加えた場合にも、低融点フィルム2が白化することがなく、缶内に異物が入ったような外見を呈することがなくなる。

なお、曲げ加工時の白化はミクロなクラックの発生を伴うものであるが、次の実施例に示すように ΔH_z を20%以下とすれば、この問題も回避することができる。また曲げ加工前の低融点フィルム2のヘーズ値 H_z1 が60%を越えると、缶の内面が白濁した外観を呈するため、好ましくない。

上記のように、本発明の両面ラミネート金属板は曲げ加工前後における低融点フィルム2のヘーズ値の差 ΔH_z を20%以下としたものであり、製造コストの低い同時ラミネート法により製造できるものである。しかも、金属板3の温度条件を高融点フィルム1の特性に合わせて設定できるため、高融点フィルムに2軸延伸したポリエステル系樹脂のフィルムを用い、その表層の結晶配向を残存させた状態でラミネートすることができる。

なお、本発明の両面ラミネート金属板を容器本体に加工する場合には、高融点フィルム1を外側とし、低融点フィルム2を内側とするのが普通である。しかし、図9に示すイージーピールE0E（イージーオープンエンド）等、缶の内蓋5として本発明の両面ラミネート金属板を用いる場合には、下面にポリプロピレンがラミネートさ

れた外蓋 6 とのヒートシール性を高めるために、低融点フィルム 2 を上側（缶の外面側）として用いることがある。このように何れの側を容器の外側とするかは、用途に応じて適宜決定すればよい。

実施例 1

表 1 に示す各種のフィルム 1（融点 MP 1、厚み d 1）と、各種のフィルム 2（融点 MP 2、厚み d 2）とを、表 1 に示したラミネート条件でクロムメッキ鋼板の両面にラミネートした。発明例 1～8 はいずれも、ラミネート条件から計算された d 2 計算値よりも、フィルム 2 の厚み d 2 を大きくしたものである。各発明例におけるフィルム 2 のロール巻き付きと、フィルム 1 の鋼板への密着性を評価し、表 2 に示した。また本発明の条件を外れた例を、比較例 1～5 として同様に表 1、表 2 に示した。

なお、表 1 中に PP として示したのはポリプロピレンフィルムであるが、純粋な PP は無極性で熱ラミネーションによっては十分に接着できないので、金属接着面側に厚み $4\ \mu\text{m}$ の極性を有する変形 PP 接着層（融点 166°C ）を付与したものを使用した。また、PE として示したポリエチレンフィルムも純粋なものは無極性で熱ラミネーションによっては十分に接着できないので、金属接着面側に厚み $10\ \mu\text{m}$ のエチレンアクリル酸共重合体樹脂接着層（融点 99°C ）を付与したものを使用した。

発明例 1 によれば、蒸気中で $125^{\circ}\text{C} \times 30$ 分のレトルト処理を行ってもフィルム剥離のない良好な密着性が得られた。比較例 1 は、他の条件を発明例 1 と同一にしたまま、フィルム 2 の厚みを d 2 の計算値である $25.5\ \mu\text{m}$ よりも小さい $25\ \mu\text{m}$ にしたもので、ラミネートロールへの巻き付きが生じた。そこで他の条件を同一としたまま比較例 1 の通板速度を 2.9m/s まで高めたのが発明例 2 である。これにより d 2 の計算値は $22\ \mu\text{m}$ となり、フィルム 2 の厚みの $25\ \mu\text{m}$

以下となった。この結果、ラミネートロールへの巻き付きを回避することができた。

比較例 2 は、 T_i を下げて $T_d = \Phi T_i = 175^\circ\text{C}$ まで下げた結果、 $\Delta T = MP1 - \Phi T_i$ を 51°C とした例である。この場合には接着ができなくなった。更に比較例 3 は ΦT_i をフィルム 1 の融点 $MP1$ と等しい 226°C まで上げた例で、フィルム 2 がラミネートロールに巻きついた。

発明例 3 は発明例 1 から、フィルム 2 の種類をPEに変更した例であり、ラミネートロールへの巻きつきを発生させることなくラミネート金属板が製造できた。比較例 4 は発明例 3 と同一条件でフィルム 2 の厚みを d_2 の計算値である $70.4\mu\text{m}$ より薄い $60\mu\text{m}$ としたもので、フィルム 2 のラミネートロールへの巻きつきが生じた。

比較例 5 も、フィルム 2 の厚みを d_2 の計算値より薄い $40\mu\text{m}$ としたもので、フィルム 2 のラミネートロールへの巻きつきが生じた。そこで発明例 4 では、他の条件を比較例 5 と同一としたままで、フィルム 2 の厚みを $70\mu\text{m}$ とした。その結果、ラミネートロールへの巻きつきがなくなり、得られたラミネート金属板をレトルト殺菌処理しても、フィルム 1 の剥離は生じなかった。

発明例 5 は、フィルム 2 の厚みを d_2 の計算値と一致させた例である。これは低融点フィルム厚が上限に近い例であるが、この場合の k 値を低密度ポリエチレンフィルムの厚みである $85\mu\text{m}$ を利用して計算すると、およそ $k = 5$ になる。この程度の k の値が実用上の上限と考えられる。

発明例 6 は、通板速度を下限值である 1m/s としても、支障なくラミネートできた例である。また発明例 7 は、通板速度を設備上の上限値である 3.5m/s としても、支障なくラミネートできた例である。発明例 8 は、フィルム 1 として 2 層PETフィルムを用いた例である。この 2 層PETフィルムは、外側が厚さ $7\mu\text{m}$ で融点が 265

℃のPET、内側が厚さ 6 μ mで融点が226℃のPET-IA（※5）からなるものである。

上記の発明例及び比較例では、金属板としてクロムメッキ鋼板を用いたが、メッキをしない鋼板、アルミニウム板、銅板等でも必要に応じて表面処理を施すことにより、同様の結果となることを実験により確認した。

なお、表1の評価欄中の※1～※8は下記の内容を示す。

※1：I a / I bは両面ラミネート金属板の高融点フィルム（ポリエステルフィルム）被覆側のCuK α 線によるX線回折測定により、下記の2つのピークの比を取ったもので、I aはポリエステルフィルム表面に平行な（100）面（面間隔約0.34nm）の回折面によるX線回折強度、I bは同じく（110）面（面間隔約0.39nm）の回折面によるX線回折強度である。実施例では、I a / I bは0.7～10の範囲にあり、表層まで完全溶解せずに結晶配向が残っていることを示している。

※2：加工後耐食性は、両面ラミネート金属板を直径が158mmの円板状に打ち抜き、低融点フィルムが内面になるように絞り比1.56で絞り加工を行って浅い絞りカップを得た後、絞り比1.23で再絞りを行い、カップ径82mm、カップ高さ52mmの缶（DRD缶）とし、その内部に2%のクエン酸を充填したうえ、37度で6ヶ月保存して缶内面の腐蝕状態を観察した結果である。

※3：PET-PBTは、ポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートとの混合樹脂である。

※4：2層PETは、表層が10 μ mのPET（MP 265℃）、下層が10 μ mのPET-IA（MP約150℃）の2層構造フィルムである。

※5：PET-IAは、ポリエチレンテレフタレート／イソフタレート共重合体である。

※ 6 : PETは、ポリエチレンテレフタレートである。

※ 7 : PPは、ポリプロピレンである。

※ 8 : PEは、ポリエチレンである。

表 1

番号		フィルム1	MP1		フィルム2	MP2	d2		V	Ti	Φ	Φ Ti		d2計算値	
			°C	μm			°C	μm				°C	k	μm	
1	発明例1	PET-IA※5	226	20	PP ※7	168	233	40	2.5	233	0.858	200	2	25.5	
2	発明例2	PET-IA※5	226	20	PP ※7	168	233	25	2.9	233	0.858	200	2	22.0	
3	発明例3	PET-IA※5	226	20	PE ※8	112	257	80	2.5	257	0.778	200	2	70.4	
4	発明例4	PET ※6	265	13	PP ※7	168	285	70	2.5	285	0.842	240	2	57.6	
5	発明例5	PET-IA※5	226	13	PP ※7	168	226	85	2.5	226	0.931	210	5	84.8	
6	発明例6	PP ※7	168	20	EAA*	99	173	65	1	173	0.751	130	2	61.8	
7	発明例7	PET ※6	265	20	PP ※7	168	271	40	3.5	271	0.849	230	2	35.5	
8	発明例8	2層PET	226	13	PP ※7	168	234	30	2.5	234	0.855	200	2	25.7	
9	比較例1	PET-IA※5	226	20	PP ※7	168	233	25	2.5	233	0.858	200	2	25.5	
10	比較例2	PET-IA※5	226	20	PP ※7	168	203	20	2.5	203	0.862	175	2	5.6	
11	比較例3	PET-IA※5	226	20	PP ※7	168	245	20	2.5	245	0.922	226	2	46.3	
12	比較例4	PET-IA※5	226	20	PE ※8	112	257	60	2.5	257	0.778	200	2	70.4	
13	比較例5	PET ※6	265	13	PP ※7	168	285	40	2.5	285	0.842	240	2	57.6	

* EAA : エチレンアクリル酸共重合体

表 2

番号		フィルム 2 のロール巻 きつき	フィルム 1 の密着性	備考
1	発明例 1	OK	OK	余裕あり
2	発明例 2	OK	OK	速度UPでラミロールへ の巻き付き回避
3	発明例 3	OK	OK	フィルム種類変更
4	発明例 4	OK	OK	フィルム種類変更
5	発明例 5	OK	OK	k 実用上限
6	発明例 6	OK	OK	$V = 1.0 \text{ m} / \text{s}$
7	発明例 7	OK	OK	$V = 3.5 \text{ m} / \text{s}$
8	発明例 8	OK	OK	2 層構造
9	比較例 1	NG	OK	フィルム巻き付き限界
10	比較例 2	OK	NG	高温側接着限界
11	比較例 3	NG	OK	$\Phi \text{ Ti} = \text{MP 1}$
12	比較例 4	NG	OK	フィルム種類変更
13	比較例 5	NG	OK	フィルム種類変更

実施例 2

表 3 は本発明の実施例を示すもので、表中に示す材質の 2 種類のフィルムを、鋼板の両面に同時ラミネートした。MP 1 は高融点フィルムの融点、 d_1 はその厚さ、MP 2 は低融点フィルムの融点、 d_2 はその厚さである。板温 T_i はラミネート時の金属板温度、速度 v はラミネート時の通板速度である。Hz 1 と Hz 2 は前記した通りの方法で、JIS-K7136 に準拠して測定した。また表 4 は比較例を示すものである。

表 3

	缶外面側			缶内面側			板温 Ti ℃	速度 v m/s	評価結果						
	71μA の材質	MP1 (℃)	d1 (μm)	71μA の材質	MP2 (℃)	d2 (μm)			Hz1 %	Hz2 %	ΔHz %	PET面X線 Ia/Ib※1	成形性	缶内面 白化	加工後 耐食性※2
発明例 9	PET-IA※5	226	20	PP※7	168	30	225	3.5	28.9	32.8	3.9	2.6	○	◎	異常なし
発明例10	PET-IA※5	226	20	PP※7	168	25	233	2.9	29.5	38.9	9.4	1.5	○	◎	異常なし
発明例11	PET-IA※5	226	20	PP※7	168	30	226	2.9	27.6	43.5	15.9	4.6	○	◎	異常なし
発明例12	PET-PBT※3	214	12	PP※7	168	25	212	2.9	25.3	44.3	19	4.8	○	○	異常なし
発明例13	PET※6	265	20	PP※7	168	40	271	3.5	38.6	42.3	3.7	1.4	○	◎	異常なし
発明例14	PET-IA※5	226	20	PP※7	168	40	233	2.5	35.2	44.8	9.6	1.5	○	◎	異常なし
発明例15	PET-IA※5	226	13	PP※7	168	40	228	2.5	34.3	48.9	14.6	3.2	○	◎	異常なし
発明例16	PET-PBT※3	214	12	PP※7	168	40	216	2.5	32.6	50.2	17.6	3.9	○	○	異常なし
発明例17	PET-IA※5	226	20	PE※8	112	80	257	2.5	48.5	50.8	2.3	0.7	○	◎	異常なし
発明例18	PET※6	265	13	PP※7	168	70	285	2.5	46.2	55.9	9.7	1.2	○	◎	異常なし
発明例19	PET-IA※5	226	13	PE※8	112	80	242	2.5	46.8	61.6	14.8	2.9	○	◎	異常なし
発明例20	PET-IA※5	226	13	PP※7	168	85	226	2.5	47.5	67.2	19.7	4.5	○	○	異常なし
発明例21	2層PET※4	~150	20	PP※7	168	20	207	2.5	19.7	24.9	5.2	8.9	○	◎	異常なし
発明例22	2層PET※4	~150	20	PP※7	168	20	195	2.5	17.6	27.6	10	9.2	○	◎	異常なし
発明例23	2層PET※4	~150	20	PP※7	168	20	183	2.5	15.8	31.6	15.8	9.6	○	◎	異常なし
発明例24	2層PET※4	~150	20	PP※7	168	20	172	2.5	14.6	34.3	19.7	10	○	○	異常なし
発明例25	2層PET※4	~150	20	PP※7	168	15	188	2.5	9.9	16.3	6.4	9.4	○	◎	異常なし
発明例26	2層PET※4	~150	20	PP※7	168	15	178	2.5	8.8	20.1	11.3	9.8	○	○	異常なし
発明例27	2層PET※4	~150	20	PP※7	168	15	168	2.5	6.9	25.9	19	12.5	○	○	異常なし
発明例28	PET※6	265	13	PP※7	168	90	285	2.5	58.7	66.8	8.1	1.6	○	◎	異常なし
発明例29	PET※6	265	13	PP※7	168	80	287	2.5	52.1	57.3	5.2	1.4	○	◎	異常なし
発明例30	PET-IA※5	226	20	PE※8	112	90	247	2.5	59.2	73.2	14	2.3	○	○	異常なし

表 4

	仕外面側				仕内面側			板温	速度	評価結果						
	744A の材質	MP1 (℃)	d1 (μm)	744A の材質	MP2 (℃)	d2 (μm)	Ti ℃	v m/s	Hz1 %	Hz2 %	ΔHz %	PET面X線 Ia/Ib※1	成形性	仕内面 白化	加工後 耐食性※2	
比較例 6	PET-PBT※3	214	12	PP※7	168	30	206	2.9	25.1	53.8	28.7	4.8	×	×	腐食中	
比較例 7	PET-PBT※3	214	12	PP※7	168	35	206	2.9	28.6	60.6	32	4.9	×	×	腐食中	
比較例 8	PET-PBT※3	214	12	PP※7	168	50	216	2.5	33.5	63.8	30.3	4.2	×	×	腐食小	
比較例 9	PET-PBT※3	214	12	PP※7	168	40	206	2.5	31.2	55.3	24.1	5.2	×	×	腐食小	
比較例10	PET-IA※5	226	13	PP※7	168	90	226	2.5	49.8	72.3	22.5	4.8	×	×	腐食小	
比較例11	PET-IA※5	226	13	PE※8	112	80	226	2.5	43.6	68.7	25.1	4.3	×	×	腐食小	
比較例12	2層PET※4	~150	20	PP※7	168	25	172	2.5	14.4	39.8	25.4	10.8	×	×	腐食大	
比較例13	2層PET※4	~150	20	PP※7	168	20	150	2.5	13.8	49.6	35.8	12.5	×	×	腐食大	
比較例14	2層PET※4	~150	20	PP※7	168	15	150	2.5	6.2	38.9	32.7	12.3	×	×	腐食大	
比較例15	PET-IA※5	226	13	PE※8	112	90	228	2.5	57.3	78.6	21.3	3.1	×	×	腐食小	

これらの表において、成形性欄の○は後記する※2の加工を加えた際に、フィルムの損傷が認められなかったことを示し、×は白化に伴うクラックが認められたことを示す。缶内面白化の欄の◎は全く白化なし、○は実害のない程度のわずかな白化、×は明らかな白化が認められたことを示す。なお、表3、表4の評価欄中の※1～※8は実施例1に記載の内容と同一である。

※1：I a / I b は両面ラミネート金属板の高融点フィルム（ポリエステルフィルム）被覆側のCuK α 線によるX線回折測定により、下記の2つのピークの比を取ったもので、I a はポリエステルフィルム表面に平行な（100）面（面間隔約0.34nm）の回折面によるX線回折強度、I b は同じく（110）面（面間隔約0.39nm）の回折面によるX線回折強度である。実施例では、I a / I b は0.7～10の範囲にあり、表層まで完全溶解せずに結晶配向が残っていることを示している。

※2：加工後耐食性は、両面ラミネート金属板を直径が158mmの円板状に打ち抜き、低融点フィルムが内面になるように絞り比1.56で絞り加工を行って浅い絞りカップを得た後、絞り比1.23で再絞りを行い、カップ径82mm、カップ高さ52mmの缶（DRD缶）とし、その内部に2%のクエン酸を充填したうえ、37度で6ヶ月保存して缶内面の腐蝕状態を観察した結果である。

※3：PET-PBTは、ポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートとの混合樹脂である。

※4：2層PETは、表層が10 μ mのPET（MP 265℃）、下層が10 μ mのPET-IA（MP約150℃）の2層構造フィルムである。

※5：PET-IAは、ポリエチレンテレフタレート／イソフタレート共重合体である。

※6：PETは、ポリエチレンテレフタレートである。

※ 7 : PPは、ポリプロピレンである。

※ 8 : PEは、ポリエチレンである。

表 3 と表 4 から明らかなように、曲げ加工前後における低融点フィルムへのヘーズ値の差 ΔH_z を 20% 以下とした本発明の両面ラミネート金属板は、成形性、加工後耐食性に優れ、缶などの容器に加工した場合にも白化が皆無あるいはほとんど認められなかった。これに対して曲げ加工前後のヘーズ値の差 ΔH_z が 20% を越える比較例では、容器に加工した場合に白化が認められ、成形性、加工後耐食性にも劣ることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明によるラミネート金属板は、融点の低い側のフィルムの厚みを調整することによって、融点異なる 2 種類のフィルムを、ラミネートロールに巻き付かせることなく、金属板の両面に同時にラミネートすることができる。

また、食缶などを製造するために曲げ加工性を加えた場合にも、低融点の樹脂フィルムが白化することがなく、缶内に異物が入ったような外見を呈することがなくなる。更に、高融点フィルムに 2 軸延伸したポリエステル系樹脂のフィルムを用い、その表層の結晶配向を残存させておけば、高融点フィルムに十分な硬さや強度を持たせることができ、フィルム厚みを薄くして更にコストダウンを図ることができる。

このため既存のラミネート装置をそのまま使用することができる利点がある。

請 求 の 範 囲

1. 高融点フィルムと低融点フィルムの2種類のフィルムを金属板の両面にラミネートしたラミネート金属板であって、前記低融点フィルム厚： d_2 を下記数1で規定した厚みを有することを特徴とするラミネート金属板。

$$d_2 (\mu m) \geq k (\Delta MP - \Delta T) / V$$

ここで、 $\Delta MP = MP_1 - MP_2$

MP_1 : 高融点フィルムの融点 (°C)

MP_2 : 低融点フィルムの融点 (°C)

k : 低融点フィルム内の熱伝導率、熱容量、温度から決まる定数
で、 $k \geq 2 [\mu m \cdot m / (°C \cdot s)]$

$$0 < \Delta T = MP_1 - \Phi \cdot T_i \leq 50 (°C)$$

T_i : ラミネートロール入側の金属板温度 (°C)

Φ : ラミネート時の抜熱条件で決まる定数 ($0.75 \leq \Phi < 1$)

V : 通板速度 (m / s)

2. 前記高融点フィルムがポリエステル系樹脂からなり、かつ前記低融点フィルムがポリオレフィン系樹脂からなることを特徴とする請求項1記載のラミネート金属板。

3. 前記ポリエステル系樹脂が、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート共重合体、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート/ナフタレート共重合体、ポリブチレンテレフタレートとポリエチレンテレフタレートとの混合樹脂、ポリブチレンテレフタレートとポリエチレンテレフタレート/イソフタレート共重合体との混合樹脂、またはこれらに顔料あるいは染料を含有させた樹脂から選択されたものであることを特徴とする請求項2記載のラミネート金属板。

4. 前記オレフィン系樹脂が、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレン／ポリエチレンランダム共重合体、またはこれらに顔料あるいは染料を含有させた樹脂から選択されたものであることを特徴とする請求項2記載のラミネート金属板。

5. 厚さ1mmの板を前記高融点フィルム側に挟んで180°曲げ加工を加えた後の低融点フィルムのヘーズ値：Hz2と、曲げ加工前の低融点フィルムのヘーズ値：Hz1との差： ΔHz を20%以下としたことを特徴とする請求項1記載のラミネート金属板。

6. 曲げ加工前の低融点フィルムのヘーズ値：Hz1を60%以下としたことを特徴とする請求項5記載のラミネート金属板。

7. 前記高融点フィルムに2軸延伸したポリエステル系樹脂のフィルムを用い、その表層の結晶配向を残存させたことを特徴とする請求項1または2記載のラミネート金属板。

8. 前記高融点フィルムと低融点フィルムの2種類のフィルムのうち、フィルム内部の融点が厚み方向位置により異なる場合には、一方のフィルムのロールに接する側の表面融点のうち低い方をMP2とし、他のフィルムの金属板面側のフィルム融点をMP1として計算してラミネートすることを特徴とする請求項1記載のラミネート金属板の製造方法。

9. 請求項1で規定する通板速度：Vを1～3.5m/sとしてラミネートすることを特徴とする請求項8記載のラミネート金属板の製造方法。

Fig.1

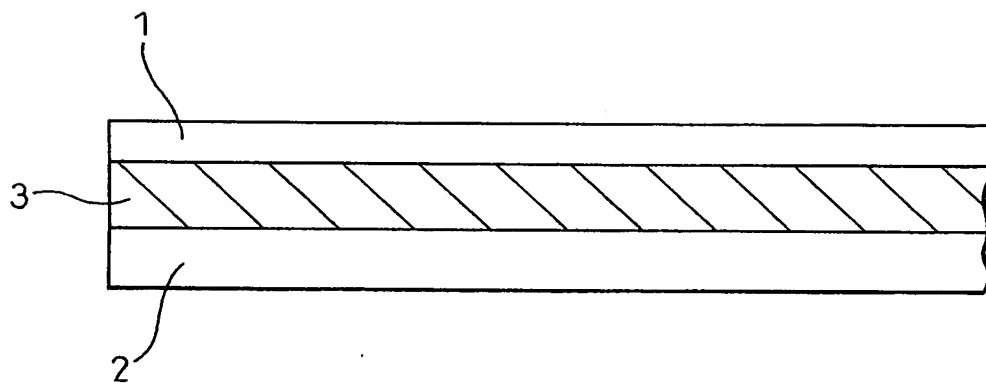


Fig.2

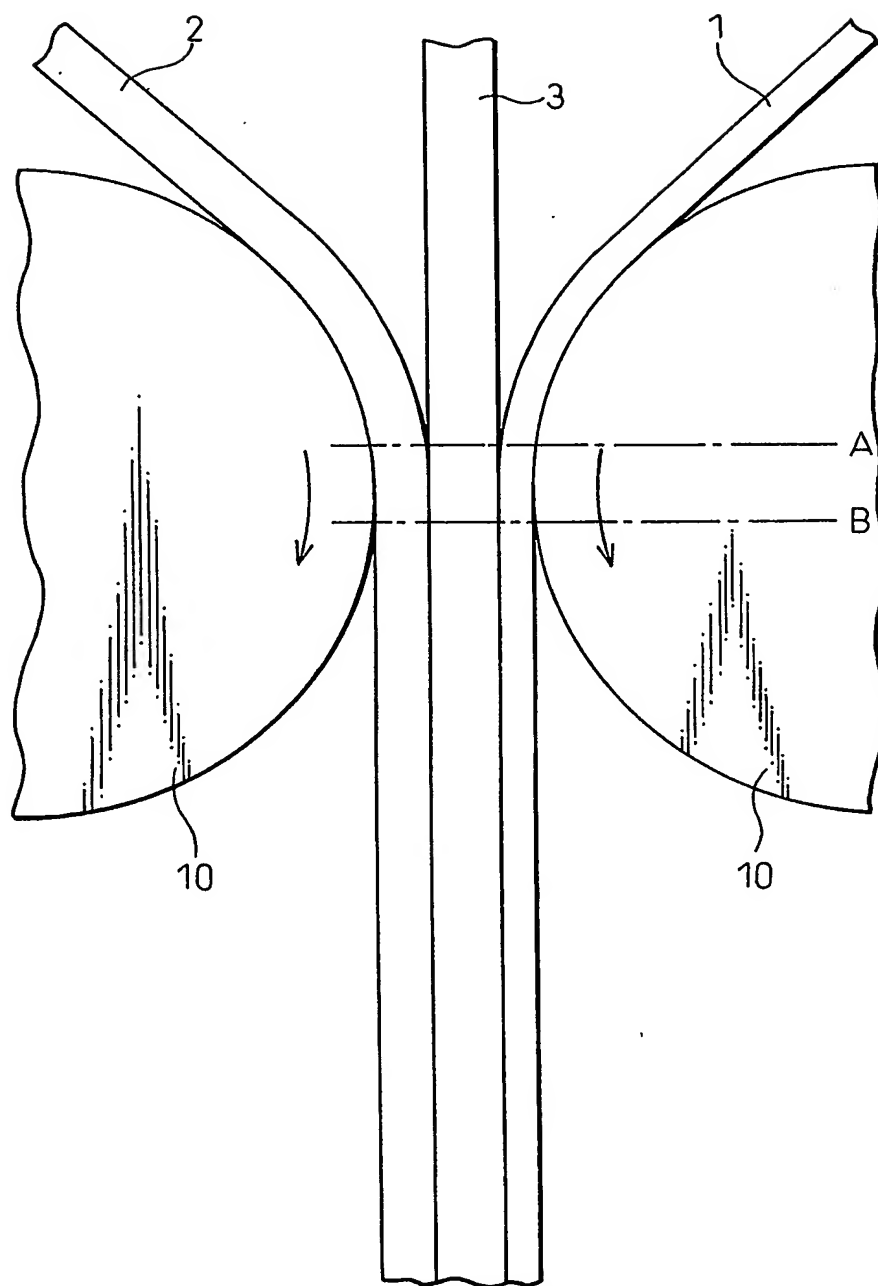


Fig.3

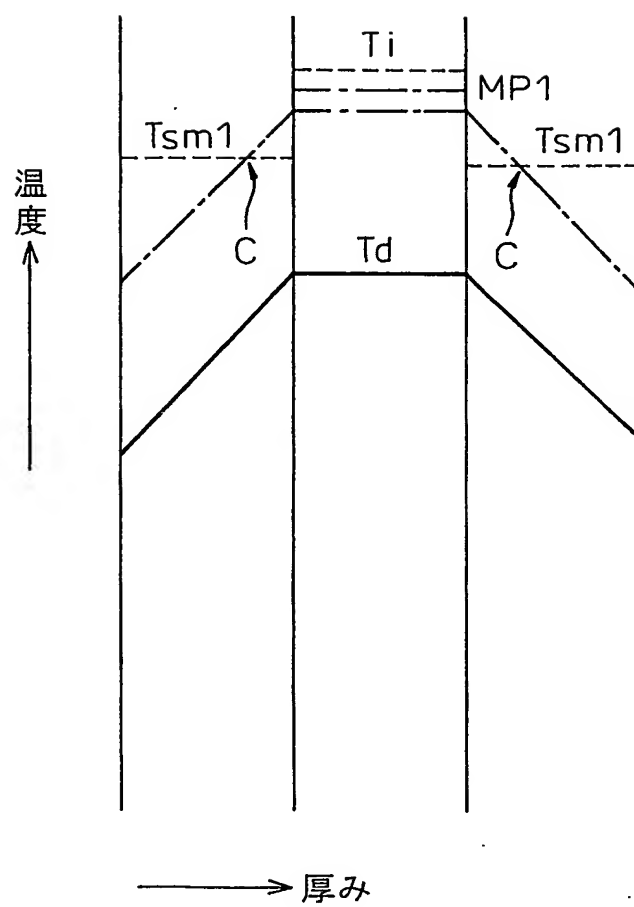


Fig.4

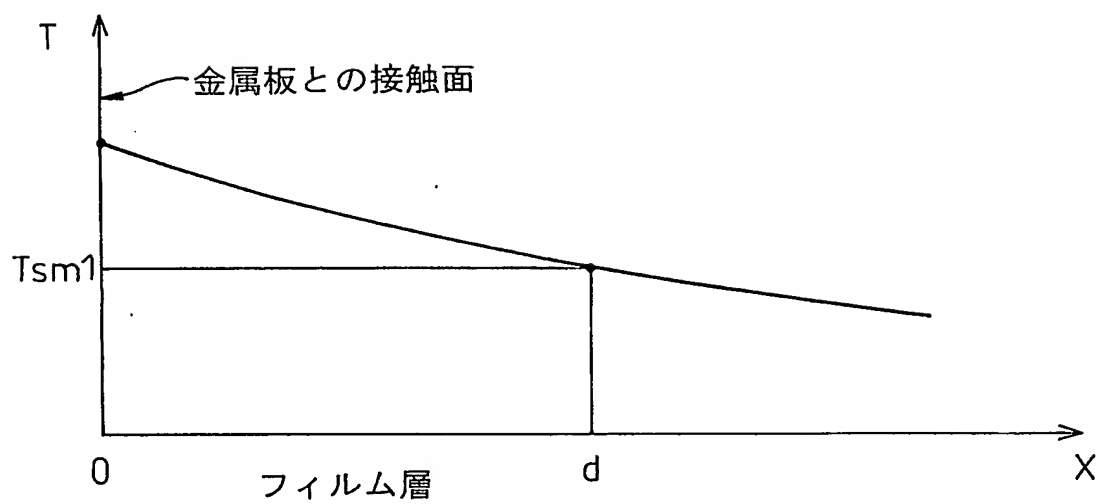


Fig.5

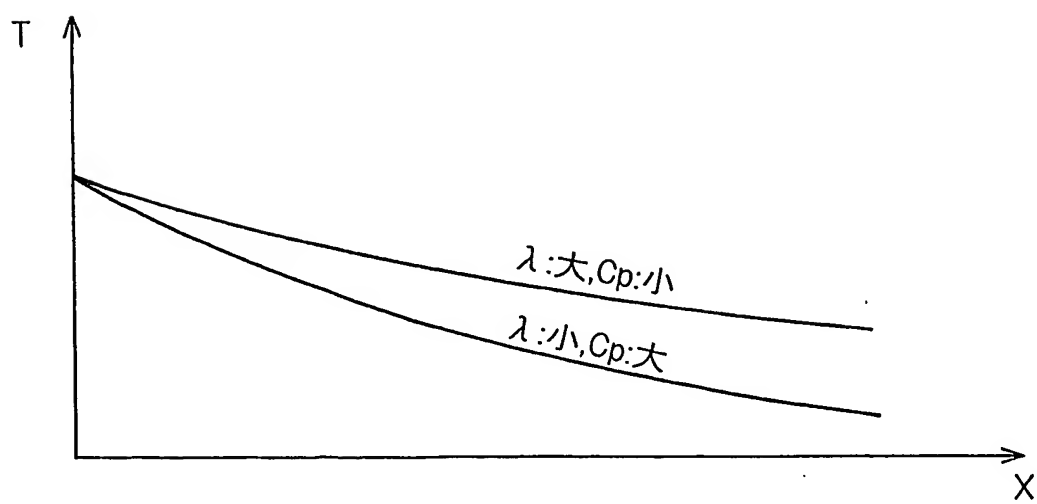


Fig.6

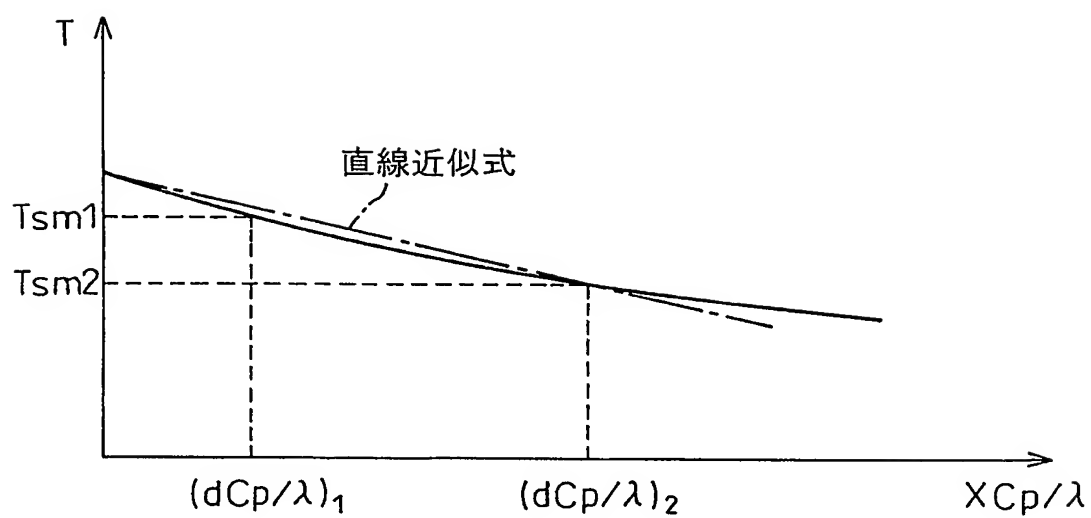


Fig.7

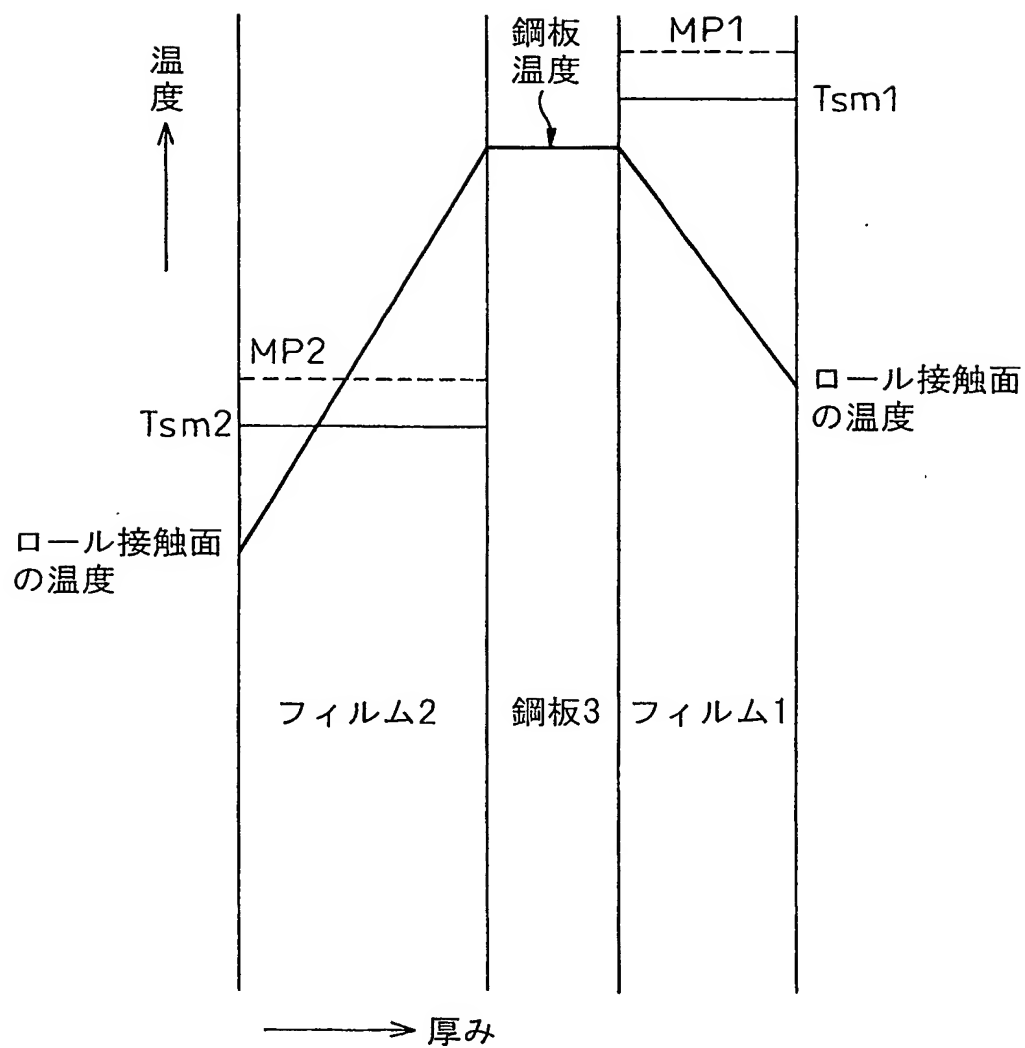


Fig.8

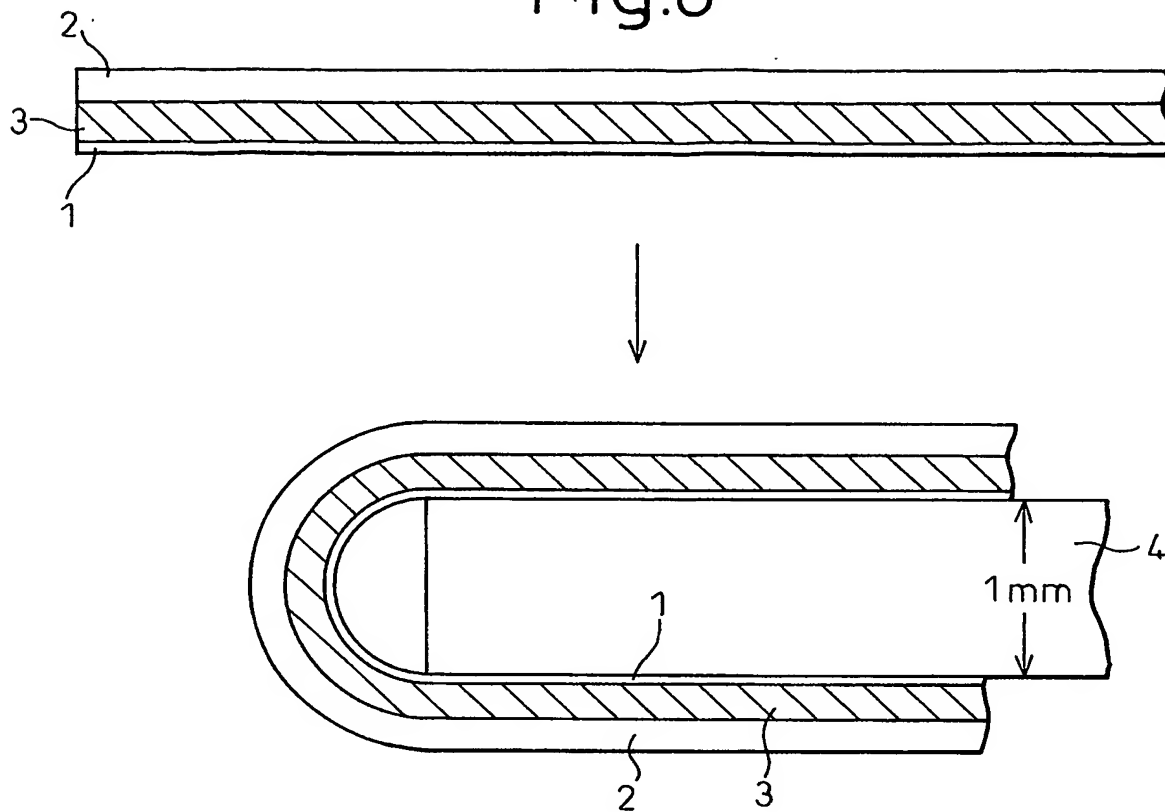
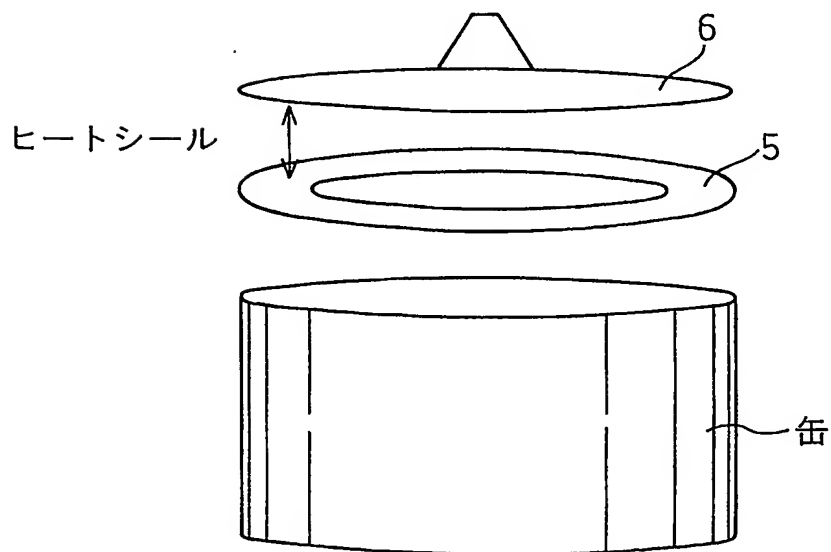


Fig.9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14945

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B29C65/20, B32B15/08//B29K105:22, B29L9:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B29C63/00-63/48, B29C65/00-65/82, B32B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<u>X</u> <u>A</u>	US 5234516 A (TOYO KOHAN CO., LTD.), 10 August, 1993 (10.08.93), Column 6, line 38 to column 7, line 25; example 2 & CA 2071590 A & DE 4222464 A1 & FR 2692835 A1 & GB 2268441 A & IT 1259586 B	<u>1-7</u> <u>8,9</u>
<u>X</u> <u>A</u>	JP 5-200961 A (TOYO KOHAN CO., LTD.), 10 August, 1993 (10.08.93), Par. Nos. [0015], [0017], [0027] (Family: none)	<u>1-7</u> <u>8,9</u>

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 16 February, 2004 (16.02.04)	Date of mailing of the international search report 02 March, 2004 (02.03.04)
---	---

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14945

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<u>A</u>	WO 1994/021457 A1 (CARNAUDMETALBOX PLC.), 29 September, 1994 (29.09.94), & AU 9462161 A & BR 9406429 A & CN 1123536 A & DE 69400753 E & EP 690786 A1 & ES 2092900 T3 & JP 8-507983 A & TW 261581 A & US 5679200 A & ZA 9401648 A	<u>1-9</u>
<u>A</u>	EP 796721 A1 (TOYO KOHAN CO., LTD.), 24 September, 1997 (24.09.97), & AU 9641235 A & CN 1168651 A & DE 69523619 E & KR 98700167 A & US 6106658 A & WO 1996/017721 A1	<u>1-9</u>
<u>A</u>	JP 63-231926 A (Nippon Steel Corp.), 28 September, 1988 (28.09.88), (Family: none)	<u>1-9</u>
<u>A</u>	WO 1989/003302 A1 (MB GROUP PLC.), 20 April, 1989 (20.04.89), & AU 8826043 A & BR 8807248 A & CA 1296607 C & CN 1033256 A & CS 8806804 A2 & DD 283107 A & DE 3871707 G & DK 8902927 A & EP 312302 A1 & ES 2032975 T3 & FI 8902901 A & GB 2211134 A & HU 50700 T & JP 2-501644 A & KR 9600729 B1 & NO 8902421 A & PT 88732 A & RU 2040404 C1 & US 4957820 A & ZA 8807619 A	<u>1-9</u>
<u>A</u>	EP 1086808 A2 (NKK CORP.), 28 March, 2001 (28.03.01), & JP 2001-88241 A & JP 2001-328204 A & JP 2002-120324 A	<u>1-9</u>

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ B29C 65/20, B32B 15/08
//B29K105:22, B29L 9:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ B29C 63/00- 63/48, B29C 65/00- 65/82,
B32B 1/00- 35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
<u>X</u>	US 5234516 A (TOYO KOHAN CO., LTD.) 1993. 08. 10, 第6欄, 第38行-第7欄, 第25行, EXAMPLE 2	<u>1-7</u>
<u>A</u>	&CA 2071590 A &DE 4222464 A1 &FR 2692835 A1 &GB 2268441 A &IT 1259586 B	<u>8, 9</u>
<u>X</u>	JP 5-200961 A (東洋鋼板株式会社) 1993. 08. 10, 【0015】, 【0017】, 【0027】 (ファミリーなし)	<u>1-7</u>
<u>A</u>		<u>8, 9</u>

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 02. 2004

国際調査報告の発送日

02. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

斎藤 克也

4F

9344

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
<u>A</u>	WO 1994/021457 A1 (CARNAUDMETALBOX PLC) 1994. 09. 29 &AU 9462161 A &BR 9406429 A &CN 1123536 A &DE 69400753 E &EP 690786 A1 &ES 2092900 T3 &JP 8-507983 A &TW 261581 A &US 5679200 A &ZA 9401648 A	<u>1-9</u>
<u>A</u>	EP 796721 A1 (TOYO KOHAN CO., LTD.) 1997. 09. 24 &AU 9641235 A &CN 1168651 A &DE 69523619 E &KR 98700167 A &US 6106658 A &WO 1996/017721 A1	<u>1-9</u>
<u>A</u>	JP 63-231926 A (新日本製鐵株式会社) 1988. 09. 28 (ファミリーなし)	<u>1-9</u>
<u>A</u>	WO 1989/003302 A1 (MB GROUP PLC) 1989. 04. 20 &AU 8826043 A &BR 8807248 A &CA 1296607 C &CN 1033256 A &CS 8806804 A2 &DD 283107 A &DE 3871707 G &DK 8902927 A &EP 312302 A1 &ES 2032975 T3 &FI 8902901 A &GB 2211134 A &HU 50700 T &JP 2-501644 A &KR 9600729 B1 &NO 8902421 A &PT 88732 A &RU 2040404 C1 &US 4957820 A &ZA 8807619 A	<u>1-9</u>
<u>A</u>	EP 1086808 A2 (NKK CORPORATION) 2001. 03. 28 &JP 2001-88241 A &JP 2001-328204 A &JP 2002-120324 A	<u>1-9</u>